

DOCKET NO.: 259943US0X PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Wolfgang LORTZ, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/05774

INTERNATIONAL FILING DATE: June 3, 2003

FOR: AQUEOUS DISPERSION CONTAINING PYROGENICALLY PRODUCED METAL
OXIDE PARTICLES AND PHOSPHATES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:

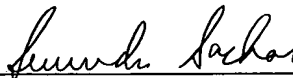
COUNTRY
Germany

APPLICATION NO
102 29 761.4

DAY/MONTH/YEAR
03 July 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/05774. Receipt of the certified
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

PCT International Property Management 22 JUL 2003 Standort Wolfgang
--

PATENT COOPERATION TREATY **Rec'd PCT/PT** 27 OCT 2004

PCT/EP03/05774

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DEGUSSA AG
 Intellectual Property Management
 PATENTE und MARKEN
 Standort Hanau
 Postfach 13 45
 63403 Hanau
 Germany

**NOTIFICATION CONCERNING
 SUBMISSION OR TRANSMITTAL
 OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 04 August 2003 (04.08.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 020347 FE	
International application No. PCT/EP03/05774	International filing date (day/month/year) 03 June 2003 (03.06.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 03 July 2002 (03.07.02)
Applicant DEGUSSA AG et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
03 July 2002 (03.07.02)	102 29 761.4	DE	03 July 2003 (03.07.03)

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338-7080

Authorized officer

Soumia SAADALLAH

Telephone No. (41-22) 338 8421

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 03 JUL 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 29 761.4

Anmeldetag:

03. Juli 2002

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Wässrige Dispersion, enthaltend pyrogen herge-
stellte Metalloxidpartikel und Phosphate

IPC:

A 61 K 7/00

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 27. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Handwritten text, possibly "H. B. 1963"

BEST AVAILABLE COPY

**Wässrige Dispersion, enthaltend pyrogen hergestellte
Metalloxidpartikel und Phosphate**

Die Erfindung betrifft eine wässrige Dispersion, enthaltend
5 pyrogen hergestellte Metalloxidpartikel und (Poly)Phosphate als
Dispergierhilfsmittel, ein Verfahren zur Herstellung dieser
Dispersion und deren Verwendung zur Herstellung kosmetischer
Formulierungen, insbesondere Sonnenschutzformulierungen.

10 Zum Schutz der Haut gegen zu intensive UV-Strahlung werden
UV-Filter enthaltende kosmetische Zubereitungen, wie Cremes
oder Lotionen verwendet, die auf der Haut weitgehend
transparent und angenehm in der Anwendung sind.

Als UV-Filter enthalten sie eine oder mehrere organische
Verbindungen, die im Wellenlängenbereich zwischen 290 und
15 400 nm UVB- (290 bis 320 nm) und UVA-Strahlung (320 bis 400 nm)
absorbieren.

Die energiereichere UVB-Strahlung verursacht die typischen
Sonnenbrandsymptome und die Unterdrückung der Immunabwehr,
während die tiefer in die Hautschichten eindringende UVA-
20 Strahlung die vorzeitige Alterung der Haut verursacht. Da das
Zusammenwirken beider Strahlungsarten das Entstehen von
lichtbedingten Hauterkrankungen, wie Hautkrebs, begünstigen
soll, begann daher frühzeitig die Suche nach Möglichkeiten, den
bereits erzielten UV-Schutz nochmals signifikant zu verbessern.

25 Es ist bekannt, dass ultrafeine Pigmente auf Basis von
Metalloxiden auch UV-Strahlung streuen, reflektieren und
absorbieren können. Daher stellen ihre hochdispersen
Formulierungen eine effektive Ergänzung der organischen
UV-Filter in Sonnenschutzmitteln dar.

30 Für diesen Zweck wird bekannterweise ultrafeines
Titandioxid in kosmetischen Formulierungen vielfältig
verwendet, da es sowohl chemisch inert als auch

toxikologisch unbedenklich ist und weder zu Hautirritationen noch zur Sensibilisierung führt. Es ist der derzeit am häufigsten verwendete und wichtigste mineralische Lichtschutzstoff. Neben Titandioxid wird in
5 zunehmendem Maße ultrafeines Zinkoxid eingesetzt, wobei zwischen grobteiligem Material (Pigment) und feinteiligem Material (Mikropigment) unterschieden wird. Bei den Mikropigmenten liegt die mittlere Primärpartikelgröße meistens deutlich unter 200 nm, meist im Bereich von 10 bis
10 100 nm, in der Regel unter 50 nm.

Als Primärpartikel bezeichnet man die kleinsten Teilchen, die bei der Herstellung der Pigmente anfallen. Primärpartikel können in Form einzelner Kristallite oder aber in Form mehrerer dicht über Flächen miteinander
15 verwachsener Kristallite vorliegen.

Als Aggregate bezeichnet man Teilchen, die sich aus mehreren Primärpartikeln zusammensetzen, wobei die Primärpartikel flächig miteinander verwachsen sind.

Unter einem Agglomerat versteht man einen Verband von
20 Primärpartikeln oder Aggregaten, die über anziehende Kräfte, wie zum Beispiel Wasserstoffbrücken-Bindungen zusammengehalten werden.

Das grobteilige Pigment (0,2 bis 0,5 μm) absorbiert beziehungsweise reflektiert die Strahlung breit und relativ
25 gleichbleibend über den gesamten UV-Bereich und den Bereich des sichtbaren Lichtes, während das feinteilige Material eine deutliche Wirkungserhöhung im UV-Bereich bei gleichzeitigem Wirkungsverlust im langwelligen UV-A und insbesondere im sichtbaren Bereich zeigt. Da nur noch wenig
30 sichtbares Licht reflektiert wird, sind Präparate auf dieser Wirkstoffbasis daher weitgehend transparent.

Die in Sonnenschutzformulierungen eingesetzten Metalloxide können eine unerwünschte Photoaktivität aufweisen, die

beispielsweise die Bildung von reaktiven Spezies wie Hydroxylradikale verursacht. Daher wird versucht die Bildung dieser Spezies durch durch anorganische und organische Oberflächenkomponenten, wie beispielsweise

5 Al_2O_3 , SiO_2 und/oder Fettsäure(salze), Siloxane oder Phosphate, zu unterdrücken.

EP-A-154150 beschreibt die Herstellung von Metalloxidpartikeln, deren Oberfläche mit Alkylphosphaten belegt ist, in einem organischen Lösungsmittel, welches

10 nach der Reaktion destillativ entfernt werden muß. Die so erhaltenen Partikel finden Verwendung in wasserabweisenden Sonnenschutzformulierungen.

US 5,453,267 beschreibt die Herstellung von Sonnenschutzformulierungen, die 0,5 bis 30 Gew.-%

15 Titandioxid mit einer mittleren Primärpartikelgröße von weniger als 100 nm und 0,025 bis 30 Gew.-% Phosphatanionen aufweisen. Das Titandioxid kann in eine Dispersion eingerührt werden, die die Komponenten der Formulierung und die Phosphatanionen enthält. Alternativ können Phosphat-

20 umhüllte Titandioxidpartikel verwendet werden, die durch Einbringen von Titandioxid in eine wässrige, phosphathaltige Lösung hergestellt werden. Die in der so erhaltenen Dispersion vorliegenden Partikel sind jedoch nicht zur Weiterverwendung in einer

25 Sonnenschutzformulierung geeignet, sondern müssen nochmals vermahlen werden.

In kosmetischen, transparenten Formulierungen ist es wichtig, dass die Partikel möglichst klein sind, damit sie auf der Haut nicht bereits mit dem bloßen Auge zu erkennen

30 sind. Gleichzeitig soll die UV-Schutzwirkung eines Sonnenschutzmittels nicht gemindert werden, und die Partikel sollen sich nicht bei Lagerung absetzen.

Zu diesem Zweck werden die aggregierten und agglomerierten Metalloxidpartikel dispergiert. Darunter ist das

Einbringen, Zerteilen und gleichmäßige Verteilen von Feststoffen in einer flüssigen Phase zu verstehen.

Es ist bekannt, dass mit wachsender Feinteiligkeit der Partikel die Dispergierprobleme zunehmen, so dass der

- 5 Dispergierprozess insgesamt einen der aufwendigsten Teilschritte bei der Herstellung von kosmetischen Formulierungen darstellt. Die Forderungen der Praxis gehen daher dahin, diesen Teil von der Herstellung der eigentlichen kosmetischen Formulierungen zu trennen und
- 10 stabile wässrige Dispersionen mit möglichst hohem Gehalt an ultrafeinen Metalloxidpartikeln bereitzustellen, welche vorzugsweise niedrigviskos oder zumindest noch pumpbar oder fließfähig sein sollen.

- 15 Wesentliches Merkmal einer Dispersion ist Größe der dispergierten Partikel in der Dispersion. Diese Größe wird als Sekundärpartikelgröße bezeichnet und beschreibt Primärpartikel, Aggregate und Agglomerate, wie sie in der Dispersion vorliegen. Im Gegensatz zur alleinigen Angabe der Primärpartikelgröße gibt die Angabe der
- 20 Sekundärpartikelgröße die reale Situation in der Dispersion und in der Sonnenschutzformulierung wieder.

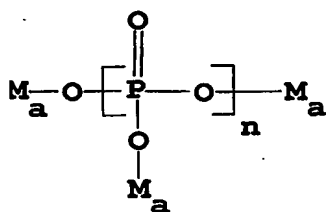
- 25 Das Zerteilen der Agglomerate und Benetzen der neugeschaffenen Oberflächen ist mit Hilfe von Dispergiervorrichtungen, wie Dissolvern, Kugelmøhlen, Rotor-Stator-Maschinen, möglich, wobei der Grad des Zerteilens von der eingebrachten Energie abhängig ist. Für die bei kosmetischen und Sonnenschutz-Formulierungen gewünschten, sehr feinen Sekundärpartikelgrößen reicht die Energie dieser Dispergiervorrichtungen nicht aus.

- 30 In EP-A-876 841 wird die Herstellung einer Titandioxid-Dispersion mittels einer Hochenergiemøhle beschrieben, wobei eine mittlere Partikelgröße in der Dispersion bei 0,16 µm erzielt wird. Stabilisiert wird die Dispersion durch Zugabe von Essigsäure. Diese Art der Stabilisierung

für kosmetische Anwendungen ungeeignet, weil zum einen die Essigsäure einen starken Eigengeruch aufweist und zum anderen die erwartete Stabilität im für Kosmetikanwendungen relevanten Bereich von ca. pH 4,5 bis 7,5 als gering anzusehen ist, da er in der Nähe des isoelektrischen Punktes von Titandioxid liegt

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine im physiologisch günstigen pH-Bereich von 4,5 bis 7,5 stabile, hochkonzentrierte, wässrige Dispersionen von ultrafeinen Metalloxidpartikeln mit niedrigen Viskositäten und mit einer gegenüber dem Stand der Technik reduzierten photokatalytischen Aktivität herzustellen.

Die Aufgabe wird gelöst, durch eine wässrige Dispersion, enthaltend pyrogen hergestellte Oxidpartikel von Titan, Zink, Eisen oder Cer mit einer mittleren Partikelgröße, ausgedrückt als Medianwert, in der Dispersion von weniger als 200 nm, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgrößen der Oxidpartikel in der Dispersion nicht symmetrisch verteilt sind und die Dispersion als Dispergierhilfsmittel mindestens eine (Poly)Phosphat der allgemeinen Formel I



I

worin bedeuten:

M = H, ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammoniumion, Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ,

a = 1 oder für den Fall, dass M ein zweiwertiges Kation ist
a = 1/2, für den Fall, dass M ein dreiwertiges Kation ist
ist a = 1/3

wobei M gleich oder verschieden ist, enthält und die einen pH-Wert von 4,5 bis 7,5 aufweist.

Unter einer nicht-symmetrischen Verteilung ist zu verstehen, dass der arithmetische Mittelwert der Verteilung größer als der Medianwert ist. Nicht-symmetrischen Verteilungen umfassen sowohl "schiefe" monomodale als auch
5 mehrmodale Verteilungen.

Unter dem Begriff Mittelwert ist der arithmetische Mittelwert der volumengewichteten Partikelgrößenverteilung zu verstehen. Unter Medianwert ist der d_{50} -Wert der volumengewichteten Partikelgrößenverteilung zu verstehen.

10 Die nicht symmetrische Verteilung der Partikelgrößen in der erfindungsgemäßen Dispersion in Gegenwart von (Poly)phosphaten ist überraschend. Bei der Dispergierung pyrogener, aggregierter Metalloxidpartikel wäre eine symmetrische Normalverteilung zu erwarten gewesen, die
15 dadurch zu erkennen ist, dass das Verhältnis von Mittel- und Medianwert der Verteilung 1 beträgt. So führt zum Beispiel die Dispergierung von pyrogen hergestelltem Aluminiumoxid in Gegenwart von (Poly)Phosphaten mittels hoher Dispergieenergien zu einer symmetrischen
20 Normalverteilung.

Die nicht-symmetrische Verteilung der erfindungsgemäßen Dispersion bedeutet, dass ein Großteil der Partikel die für kosmetische Anwendungen gewünschte Feinheit aufweist, während ein geringerer Anteil von gröberen Partikeln
25 günstig Stabilität und Rheologie der Dispersion beeinflusst.

Pyrogen hergestellte Oxidpartikel von Titan, Zink, Eisen und Cer umfassen sowohl Oxidpartikel, die aus einer Flammenhydrolyse, als auch Oxidpartikel, die aus einer
30 Flammenoxidation hervorgehen. Bei der Flammenhydrolyse werden Vorläufer der Metalloxide, zum Beispiel Metallhalogenide oder metallorganische Verbindungen, in einer Wasserstoff-/Sauerstoffflamme verbrannt, wobei die Vorläufer hydrolysiert werden. Diese Synthese, ursprünglich

für pyrogenes Siliciumdioxid beschrieben, kann zum Beispiel auch zur Herstellung von Titandioxid verwendet werden. Bei der Flammenoxidation wird in der Regel Metalldampf in einer Sauerstoffatmosphäre zum Metalloxid oxidiert.

- 5 Beispielsweise sei die Oxidation von Zinkdampf zu Zinkoxid genannt.

10 Für kosmetische Formulierungen sind aus toxikologischer und dermatologischer Sicht die unbedenklichen Verbindungen wie Ceroxid, Zinkoxid, Eisenoxid und insbesondere Titandioxid geeignet.

Ferner können die Oxidpartikel auch Mischoxidpartikel, dotierte Partikel oder gecoatete Partikel von Titan, Zink, Eisen und Cer untereinander und/oder mit Silicium und/oder Aluminium umfassen. Die BET-Oberfläche der Oxidpartikel
15 kann über einen weiten Bereich von 5 bis 200 m²/g variieren.

Die Oberfläche der vorgenannten Metalloxidpartikel kann auch mittels organischer Verbindungen modifiziert sein, so dass hydrophile oder hydrophobe Oberflächen erhalten
20 werden. Beispiele mittels organischer Verbindungen modifizierter Metalloxidpartikel sind beispielsweise in DE-A-42 02 695, EP-A-1 078 957, EP-A-924 269, EP-A-722 992 beschrieben. Die dort beschriebenen Partikel können erfindungsgemäß eingesetzt werden, wobei solche mit
25 hydrophober Oberfläche weniger geeignet sind.

Die erfindungsgemäß verwendeten Metalloxidpartikel können zum Beispiel handelsübliche Produkte, die unter den jeweiligen Markennamen, auch mit anorganischen oder organischen Beschichtungen, erhältlich sind, wie
30 beispielsweise Micro Titanium Dioxide MT 100 AQ und MT 150 W (Tri-K-Tayca), UV-Titan M 212 (Kemira), und Titandioxid P-25 (Degussa) und TN-90 (Nippon Aerosil) sein. Ein mit organischen Verbindungen modifiziertes Titandioxid kann zum Beispiel T 805 (Degussa) sein.

Als besonders vorteilhaft haben sich hier das Titandioxid P-25 (Degussa) mit einer BET-Fläche von ca. 50 m²/g und TN 90 (Nippon Aerosil) mit einer BET-Oberfläche von ca. 90 m²/g erwiesen. Diese Oxide bestehen kristallographisch aus
5 etwa 80 % Anatas und etwa 20 % Rutil. Sie zeichnen sich durch hohe kosmetische Akzeptanz und sehr gute Wasserfestigkeit aus.

Bevorzugt können folgende (Poly)Phosphate der allgemeinen Formel I eingesetzt werden:

- 10 Alkaliphosphate, wie Mononatriumphosphat, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Monokaliumphosphat, Dikaliumphosphat und Trikaliumphosphat. Ferner Polyphosphate, wie Pentaanatriumtriphosphat, Grahamsches Salz, Maddrellsches Salz, Kurrolsches Salz, Pyrophosphate
15 wie Tetanatriumpyrophosphat.

Die (Poly)phosphate können auch in Form von Gemischen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Gemische von entsprechenden (Poly)Phosphaten, welche einen Puffer im pH-Bereich zwischen 4 und 8 oder gebräuchlicher zwischen 5
20 und 7 bilden. So ergibt zum Beispiel ein 4:1 Gemisch von Mononatriumphosphat:Dinatriumphosphat einen Puffer bei ungefähr pH 6.

Die Dispersion kann bevorzugterweise 20 bis 60 Gew.-% Metalloxidpartikel enthalten. Besonders bevorzugt ist der
25 Bereich von 30 bis 50 Gew.-%.

Die Dispersion kann bevorzugterweise 0,2 bis 30 Gew.-% (Poly)Phosphate gemäß Formel I enthalten. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 0,5 bis 15 % Gew.-%.

Zusätzlich zu den genannten Komponenten kann die
30 Dispergierung Säuren, bevorzugt Säuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Carbonsäuren zur pH-Regulierung enthalten.

Weiterhin kann die Dispergierung bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Ethanol, Propanol, Butanol, Propylenglycol, Butylenglycol, Pentylenglycol, Hexylenglycol, Alkoxilate, Glykolether, Glykole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole, Glycerinesterethoxylate, Glycerin, Polyglycerin, Sorbitol, Sucrose, Fructose, Galctose, Mannose, Polysorbate, Stärke, Xanthan Gum, Carragennan Gum, Cellulose-Derivate, Alginate, Glycol Ester, Sorbitanester, Trübungsmittel, Solubilisatoren, ethoxylierte Fettalkohole, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Puffer-Systeme, Cholesterin, Panthothensäure, Ascorbinsäure, Polyacrylsäuren, Carbomere enthalten.

Die erfindungsgemäße Dispersion kann im pH-Bereich von 4,5 bis 7,5 ein Zeta-Potential von kleiner als -20 mV aufweisen. Bei Werten von kleiner als -20 mV weist die Dispersion eine besonders hohe Stabilität auf. Das Zetapotential ist das nach außen wirksame Potential der Teilchen und stellt ein Maß der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen einzelnen Partikeln dar. Es spielt eine Rolle bei der Stabilisierung von Suspensionen und insbesondere von Dispersionen mit dispergierten, ultrafeinen Partikeln. Bei einem Zetapotentialwert von < -20 mV oder > +20 mV besteht eine starke Abstoßung zwischen den Partikeln, die Dispersionen bleiben stabil. Bei Werten innerhalb dieses Bereichs wird die Abstoßung so gering, dass die van-der-Waal'schen Kräfte die Bildung von Agglomeraten erlauben und es zur unerwünschten Sedimentation der Partikel führt.

Die erfindungsgemäße Dispersion kann ferner eine Viskosität von weniger als 2000 mPas bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Strom einer

Ausgangsdispergierung, welcher pyrogen hergestellte Metalloxidpartikel, mindestens ein (Poly)Phosphat der allgemeinen Formel I, Wasser und gegebenenfalls zusätzliche Hilfsstoffe enthält, in mindestens zwei Teilströme

- 5 aufgeteilt wird, diese Teilströme in einer Hochenergiemühle unter einen Druck von mindestens 500 bar, bevorzugt 500 bis 1500 bar, besonders bevorzugt 2000 bis 3000 bar, gesetzt werden, über eine Düse entspannt werden und in einem gas- oder flüssigkeitsgefüllten Reaktionsraum aufeinandertreffen
10 und vermahlen werden.

Hochenergiemühlen sind kommerziell erhältliche Vorrichtungen. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion eignet sich zum Beispiel ein Ultimizer, Fa. Sugino oder die in DE-A-100 37 301 beschriebene
15 Vorrichtung.

Die Herstellung der Ausgangsdispersion kann zum Beispiel mittels Dissolver, Rotor-Stator-Maschinen oder Kugelmühlen erfolgen. Bevorzugt können Rotor-Stator-Maschinen eingesetzt werden.

- 20 Der Dispersionsstrom kann im Kreis geführt werden, so dass die Dispersion mehrmals mittels einer Hochenergiemühle vermahlen wird.

- Die erfindungsgemäßen Dispersionen werden vorzugsweise zur Herstellung kosmetischer Formulierungen, wie Make-up,
25 colorierter Puder, Lippenstifte, Haarcolorierungsmittel, Tagescremes und insbesondere Sonnenschutzpräparaten, verwendet und können in den üblichen Formen, wie beispielsweise als W/O- oder O/W-Dispersionen (Emulsionen), Gele, Cremes, Lotionen, Sprays, vorliegen.

- 30 Die erhaltenen Dispersionen zeichnen sich durch eine hohe Feinteiligkeit des dispergierten Feststoffes, eine langfristige Lagerstabilität, eine niedrige Viskosität und eine hohe Photostabilität aus.

Beispiele

- Die Bestandteile der Dispersion gemäß Tabelle 1 außer den TiO_2 -Partikeln werden vorgelegt (Ansatzgröße ca. 75 kg). Anschließend werden die Partikel über den Saugrüssel der
- 5 Ystral Conti-TDS 3 unter Scherbedingungen eingezogen und nach Beendigung des Einziehens noch bei 3000 U/min 15 min lang nachgeschert (Probe 0, siehe Tabelle 2). Diese Vordispersion wird in drei Durchgängen durch die Hochenergiemühle Sugino Ultimaizer HJP-25050 bei einem
- 10 Druck von 2500 bar und Diamantdüsen von 0,3 mm Durchmesser geführt und nach jedem Durchgang eine Probe entnommen (1. Durchgang ist Probe 1, 2. Durchgang ist Probe 2 usw.; siehe Tabelle 2). In Tabelle 3 sind Viskositäten aufgeführt.

- Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind bei Raumtemperatur
- 15 länger als 6 Monate und bei 50°C länger als 1 Monat lagerstabil.

Tabelle 1: Formulierungen [in Gew-%]

	Beispiel		
	1	2	3
TiO ₂ ⁽¹⁾	40	40	33
Natriumpolyphosphat ⁽²⁾	0,6	-	0,7
Pentananatriumtriphosphat	-	0,6	-
VE-Wasser	59,4	59,4	66,3
pH-Wert	6,52	7,25	6,79
Zetapotential [mV/pH] ⁽³⁾	-29,2/5,0	-30,5/5,2	-27,3/5,2

(1) Bspl.1,2: P25(Degussa AG); Bspl.3: TN90 (Nippon Aerosil); (2) Grahamsches Salz (3) bestimmt mit dem Gerät DT-1200 von Dispersion Technology Inc., USA;

5 Tabelle 2: Partikelgrößenverteilung [in nm]¹⁾

Probe		Beispiel		
		1	2	3
0	Median	261	242	221
	Mittel	287	285	245
	Mittel/Median	1,10	1,18	1,11
1	Median	254	195	150
	Mittel	265	239	191
	Mittel/Median	1,04	1,23	1,27
2	Median	n.b.	n.b.	107
	Mittel			142
	Mittel/Median			1,33
3	Median	157	102	96
	Mittel	197	156	131
	Mittel/Median	1,25	1,53	1,36

1) bestimmt mit dem Gerät Malvern Zetasizer 3000 HSA nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung. Angegeben ist das Ergebnis der volumengewichteten Contin-Analyse;

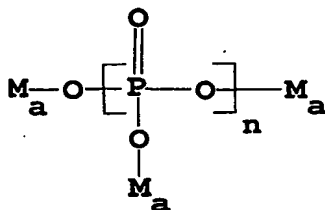
10 Tabelle 3: Viskosität ⁽¹⁾ der Dispersionen [in mPas] in Abhängigkeit von der Scherrate [in s⁻¹]

Probe		Beispiel		
		1	2	3
0	Scherrate			
	1 / 100	10500/150	27500/290	29200/335
2	1 / 100	6900/125	9850/265	30800/425

(1) Viskosität wurde als Viskositätsverlauf bestimmt mit dem Viskosimeter Physica MCR 300 und dem Messsystem CC27

Patentansprüche:

1. Wässrige Dispersion enthaltend pyrogen hergestellte Oxidpartikel von Titan, Zink, Eisen oder Cer mit einer mittleren Partikelgröße, ausgedrückt als Medianwert, in der Dispersion von weniger als 200 nm, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgrößen der Oxidpartikel in der Dispersion nicht symmetrisch verteilt sind und die Dispersion als Dispergierhilfsmittel mindestens ein (Poly)Phosphat der allgemeinen Formel I



I

worin bedeuten

M= H, ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammoniumion, Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ,

a= 1 oder für den Fall, dass M ein zweiwertiges Kation ist $a = 1/2$, für den Fall, dass M ein dreiwertiges Kation ist $a = 1/3$

wobei M gleich oder verschieden ist, enthält und die einen pH-Wert von 4,5 bis 7,5 aufweist.

2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxidpartikel die Oxide von Titan, Zink, Eisen, Cer, deren Mischoxide, und die Mischoxide der vorgenannten Oxide mit Aluminium oder Silicium umfassen.
3. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der Metalloxidpartikel mittels organischer Verbindungen modifiziert ist.

4. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, Metalloxidpartikel enthält.
- 5 5. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie bevorzugt 0,2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% der (Poly)Phosphate der allgemeinen Formel I enthalten.
- 10 6. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.
- 15 7. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie im pH-Bereich von 4,5 bis 7,5 ein Zeta-Potential von kleiner als -20 mV aufweist.
8. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Viskosität von weniger als 2000 mPas bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ aufweist.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung der Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Strom einer Ausgangsdispersion, welcher pyrogen hergestellte Metalloxidpartikel, jeweils mindestens ein (Poly)Phosphat der allgemeinen Formel I, Wasser und
- 25 gegebenenfalls zusätzliche Hilfsstoffe enthält, in mindestens zwei Teilströme aufgeteilt wird, diese Teilströme in einer Hochenergiemühle unter einen Druck von mindestens 500 bar, bevorzugt 500 bis 1500 bar, besonders bevorzugt 2000 bis 3000 bar, gesetzt werden,
- 30 über eine Düse entspannt werden und in einem gas- oder flüssigkeitsgefüllten Reaktionsraum aufeinandertreffen und vermahlen werden.

04.03.03

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion mehrmals mittels einer Hochenergiemühle vermahlen wird.

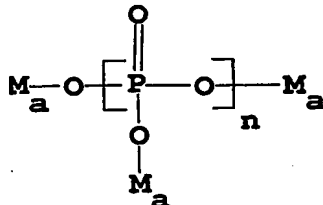
5 11. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäss den Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von kosmetischen Formulierungen.

Zusammenfassung

Wässrige Dispersion, enthaltend pyrogen hergestellte Metalloxidpartikel und Dispergierhilfsmittel

5

Wässrige Dispersion enthaltend pyrogen hergestellte
Oxidpartikel von Titan, Zink, Eisen oder Cer mit einer
mittleren Partikelgröße, ausgedrückt als Medianwert, in der
Dispersion von weniger als 200 nm, dass die Partikelgrößen
der Oxidpartikel in der Dispersion nicht symmetrisch
verteilt sind, die Dispersion als Dispergierhilfsmittel
mindestens ein (Poly)Phosphat der allgemeinen Formel I
enthält und einen pH von 4,5 bis 7,5 aufweist. Sie wird
hergestellt durch Dispergierung eines Vordispersionsstromes
mittels einer Hochenergiemühle. Sie kann in
Sonnenschutzformulierungen verwendet werden.



I

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.